

非晶質固容体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_2$ 薄膜の 分光学的キャラクタリゼーション

香川 慎一郎* 斎藤 忠昭** 近藤 新一***

Spectroscopic Characterization of Amorphous $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_2$ Films

Shin-ichiro KAGAWA, Tadaaki SAITO, and Shin-ichi KONDO

(Received Feb. 28, 1995)

Amorphous films have been obtained for a binary system of $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_2$ solid solutions. They show a sharp crystallization behavior over the entire range of x except $x=0$, with the Pb^{2+} ions forming the nucleation centers. The crystallization temperature decreases with increasing concentration of the Pb^{2+} ions.

1. はじめに

金属ハライドのアモルファス薄膜に関する研究は、従来あまり報告されていないが、Gottwaldらは、 AgCl 、¹⁾ CuCl 、²⁾ TlCl ²⁾ を10Kの石英基板上に非常に遅い速度(0.3nm/min)で蒸着することによりアモルファス薄膜を得ている。しかし、当研究室では数年前に、77Kの石英基板上に比較的速い速度(20nm/min)で蒸着することにより、より透明度の高い良質なアモルファス TlCl 薄膜が得られることを見出した。³⁾ その後も各種のハライドについてアモルファス薄膜が得られているが、一般に金属ハライドのアモルファスには、古くからよく調べられている半導体とは異なった幾つの特徴がみられる。例えば、アモルファス薄膜は多結晶薄膜に比べて透過率が非常に高いことや、アモルファス薄膜に光を照射すると高い透過率を保持したまま結晶化(光結晶化)が起こることや(TlCl)、アモルファス薄膜を anneal すると特定の温度で急激に結晶化する(Tl ハライド、 PbI_2 、 CuI 、 CuCl)ことなどである。また、結晶化の過程において微結晶状態が現れ、励起子スペクトルに量子サイズ効果が観測されているものもある(TlCl 、 CuCl)。

CdI_2 結晶の光学的性質はこれまでよく研究されてきたが、アモルファス CdI_2 薄膜についての報告はあまりない。30数年前に Best は低温蒸着 CdI_2/Al (Al 基板上に CdI_2 を蒸着)が“x-ray アモルファス”であることを報告している。⁴⁾ 我々は以前に、低温蒸着非晶質 CdI_2 薄膜における結晶化中のスペクトル変化を測定し、結晶化に伴う微結晶の生成と成長の過程を明らかにした。⁵⁾ CdI_2 に Pb^{2+} をdopeした単結晶の光学的性質についても、これまでになにかの研究が報告されている。⁶⁾ こ

の系では、 Pb^{2+} が孤立イオン又はクラスタを形成して CdI_2 結晶中に分散し、 Pb^{2+} の6s-6p遷移に基づく不純物吸収を示すことが知られている。⁷⁾ 本研究では、アモルファス CdI_2 薄膜に Pb^{2+} をdopeした系について、結晶化に伴う不純物吸収の振る舞いを調べた。

2. 実験

粉末の CdI_2 と PbI_2 を真空中で混合溶融して固溶体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_2$ を作り、これを抵抗加熱により77Kの石英基板上に約20nm/minの速度で真空蒸着してアモルファス薄膜を作製した。光学スペクトルの測定は、*in situ*で行い、光源には150-WのXe-ランプを使用し、ダブルビーム法を用いて吸収スペクトルと反射スペクトルを同時観測した。吸収スペクトルにおける吸収強度は、次の式で表わされる光学密度 OD を用いて表わした：

$$OD = \log_{10} \frac{1-R}{T}. \quad (1)$$

ここで、 R および T は同時測定によって得られた反射率および透過率である。

3. 結果と考察

図1は、 CdI_2 に Pb^{2+} を10mol% dopeした固溶体試料 $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_2$ ($x=0.1$)に対する低温蒸着薄膜の反射スペクトルである。曲線1は蒸着直後、曲線2は360Kで10分間annealした後再び77Kに戻して*in situ*で測定して得たスペクトルである。曲線2の光子エネルギー6.17eV近辺の大きな吸収bandと、5.72eV近辺の肩構造は、いずれも励起子遷移によるものである。このうち後者の励起子は、混晶効果により、dopeしていない CdI_2 試料の場合と比べて、吸収強度が1/10程度に減少している。しかし前者の励起子は、 Pb^{2+} のdopingによる影響を殆ど受けず、dopeしていない CdI_2 結晶のときと同程度の吸収強度を示している。他方、曲線1には、これらの励起子遷移に対応する構造が観測されない。このことは、固溶体試料も低温蒸着によって、dopeしていない CdI_2 の場合と同じくアモルファス状態の薄膜になっていることを示唆している。

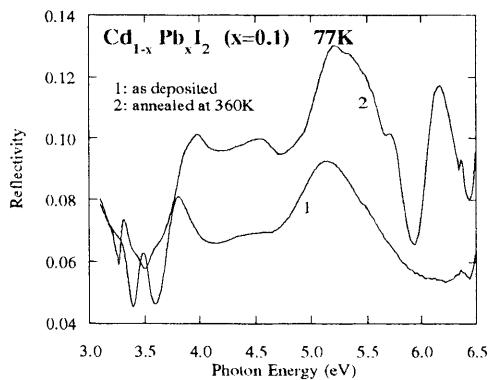


図1 低温蒸着固溶体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_2$ 薄膜の反射スペクトル

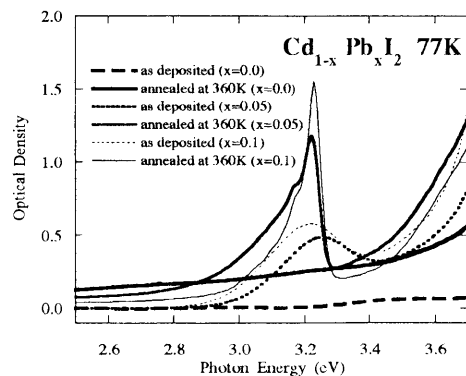


図2 低温蒸着固溶体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_2$ 薄膜の不純物吸収スペクトル

図2は、 CdI_2 に Pb^{2+} をdopeしないとき、および5、10mol% dopeした時の固溶体試料 $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_2$ ($x=0.0, 0.05, 0.1$)に対する低温蒸着薄膜の吸収スペクトルである。これらのスペクトルは蒸着直後(as deposited)と360Kで10分間annealした後再び77Kに戻したとき (annealed)のそれぞれにおいて *in situ*で測定して得たものである。 CdI_2 に Pb^{2+} をdopeすると CdI_2 の基礎吸収端の低エネルギー側に吸収帯が現われる。annealした膜は Pb^{2+} による鋭い吸収ピークを示すが、蒸着直後のスペクトルは半値幅の大きいbandになっている。anneal前の大きなband幅は、 Pb^{2+} に対する結晶場がdisorderによる摂動を受けているためであると考えられる。このことから、蒸着直後の膜はアモルファス状態にあることが支持される。

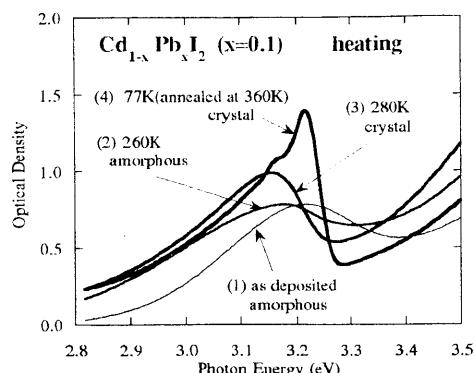


図3 低温蒸着固溶体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_2$ 薄膜
における不純物吸収の温度依存

図3は、 CdI_2 に Pb^{2+} を10mol% dopeした固溶体試料 $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_2$ ($x=0.1$)に対する低温蒸着薄膜について昇温の途中の各温度で測定して得た吸収スペクトルである。ここで、曲線4は360Kまでannealした後再び77Kに戻して測定したものある。77K から260Kの間ではスペクトルに大きな変化はないが、260Kから280Kのわずか20Kで大きな変化が観測された。これは、この温度領域で結晶化していることを示している。

この結晶化を詳しく調べるために時間のかかる波長のスキャンでなく、一定波長の光のもので、温度を変えて吸収を連続的に測定した。低温蒸着でつくったアモルファス薄膜の温度を77Kから360Kまで、1K/minの割合で上昇させながら3.179eVの光子エネルギーに対する吸収強度の変化を

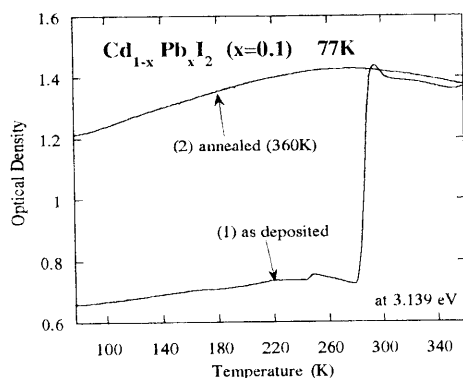


図4 低温蒸着固溶体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_2$ 薄膜
の定波長光に対する吸収強度の温度依存

測定した結果を図4に示す。蒸着直後の薄膜の温度変化曲線は“as deposited”と示してある。この曲線を測定した後、薄膜を直ちに77Kに冷却し、再び同様の測定を行った。この2回目には得られた曲線は、“annealed”と示してある。最初の測定では、265K付近の幅5Kの狭い温度領域で、吸収が急激に増加しているのに対し、2回目の測定ではそのような変化はみられず、3回目の測定でも2回目と同じ結果が得られた。これは、265K付近で薄膜がアモルファス状態から結晶状態に急激に変化したことを表わしている。dopeしていない CdI_2 の薄膜は、急激に結晶化せず、アモルファス状態から微結晶状態を経て結晶状態になるのに対し、pureな PbI_2 の薄膜は、ある狭い温度領域 (210K) で急激に結晶化する。 CdI_2 に Pb^{2+} をdopeした場合にも Pb^{2+} のまわりの結晶場が特定の温度で急に高対称となり、このために Pb^{2+} による吸収スペクトルが急激にシャープな構造に変化したと

考えられる。

この急激な変化の前後における真性吸収領域でのスペクトル構造の変化を測定した結果を図5に示す。これは CdI_2 に Pb^{2+} を10mol% dopeした固溶体試料 $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_2$ ($x=0.1$)に対する低温蒸着薄膜について、図中に示されている各温度で10分間 anneal した後再び77Kに戻して測定して得た反射スペクトルである。結晶化する前の anneal 温度260Kまではスペクトル構造に変化が見られない。また anneal によって一度結晶化してしまった後は anneal 温度を高くしてもスペクトル構造の変化は観測されない。しかし、結晶化の前と後とは、図1でも見られたのと同じように、スペクトル構造の相違は歴然としている。したがって、 CdI_2 に Pb^{2+} をdopeすることにより、 CdI_2 中で Pb^{2+} が結晶化の核となり、 Pb^{2+} に対する配位子場の対称性が高くなることによって薄膜全体の結晶化が誘発されると考えられる。

図4の測定と同じ測定を濃度 ($x=0.0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0$) を変えて行い、濃度と結晶化温度の関係をプロットしたものを図6に示す。 Pb^{2+} の濃度が高くなると結晶化温度が下がるが、これは、 Pb^{2+} の濃度を上げると CdI_2 中の Pb^{2+} 間の距離が短くなって、 Pb^{2+} 間の相互作用が強くなり、pureな PbI_2 の薄膜の結晶化温度に近づくことを示している。しかし、詳細は今後の課題である。

5. 結論

固溶体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_2$ 試料を77Kの石英基板上に蒸着することによりアモルファス薄膜が得られる。これらの薄膜は、dopeしていない CdI_2 の薄膜と異なって、よく定義されたシャープな結晶化温度を示す。 CdI_2 に Pb^{2+} をdopeすることにより、 CdI_2 中で Pb^{2+} が結晶化の核となり、膜全体の結晶化が誘発され、シャープな結晶化が起こると考えられる。

参考文献

- 1) H.Gottwald, T.Lieser, K.G.Weil and A. Weiss: Z.Naturforsch. A40 (1985) 677.
- 2) H.Gottwald and K.G.Weil: Phys.Chem. 92 (1988) 60.
- 3) S.Kondo, T.Itoh, T.Saito and M.Mekata: Solid State Commum. 78 (1991) 557.

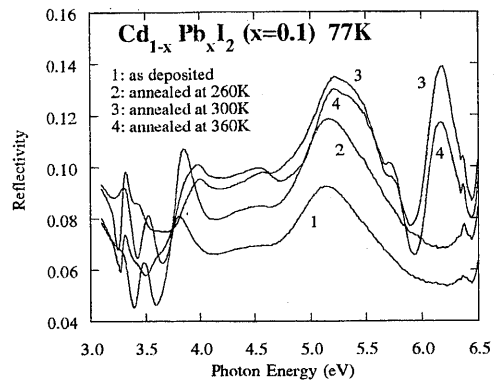


図5 低温蒸着固溶体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_2$ 薄膜における反射スペクトルのアニール効果

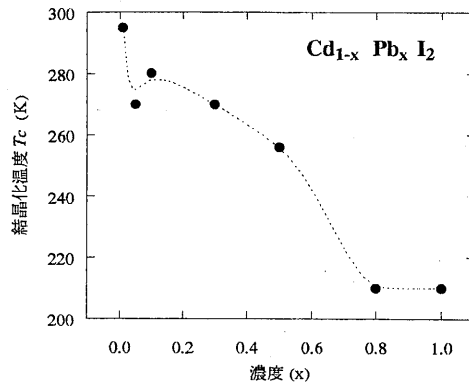


図6 アモルファス固溶体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{I}_2$ 薄膜における結晶化のモル比依存

- 4) K.J.Best: Phys. kondens.Materie. **1** (1963) 315.
- 5) S.Kondo, S.Kagawa and T.Saito: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 5596.
- 6) T.Goto and M.Ueta: J.Phys. Soc. Jpn. **29** (1970) 1512.
- 7) G.Harbeke and E.Tosatti: RCA Review . **36** (1975) 40.

